

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-173611

(43)Date of publication of application : 23.06.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/38

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 10-342903

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 02.12.1998

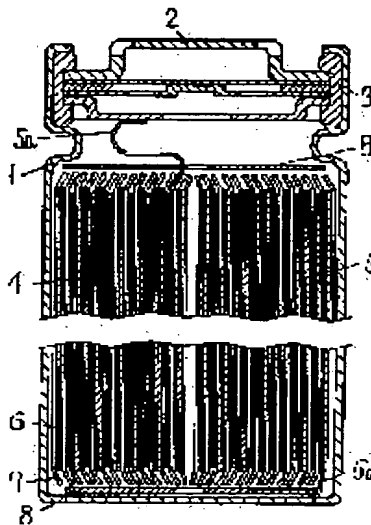
(72)Inventor : NITTA YOSHIKI  
SHIMAMURA HARUNARI

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery of high capacity, which is superior in cycle characteristics and high in safety.

**SOLUTION:** A negative electrode material for a nonaqueous electrolyte secondary battery includes composite particles which are obtained by coating all or parts of the peripheral surface of nuclear particles composed of a solid phase A with another solid phase B, wherein the solid phase A includes tin as a constituent element, and the solid phase B is a solid solution or an intermetallic compound composed of tin as the constituent element of the solid phase A and at least one kind of element selected from among the group consisting of group II elements, transition elements, group XII elements, group XIII elements and group XIV elements except for carbon in the periodic table. The material has an optimized load bearing rate of the solid phase A concerned in an electrochemically reversible capacity and an optimized rate of the solid phase A present in the composite particle per unit weight.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-173611

(P2000-173611A)

(43)公開日 平成12年6月23日(2000.6.23)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 M 4/38		H 0 1 M 4/38	Z 5 H 0 0 3
4/02		4/02	D 5 H 0 1 4
10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平10-342903

(22)出願日 平成10年12月2日(1998.12.2)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 新田 芳明

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 島村 治成

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

最終頁に続く

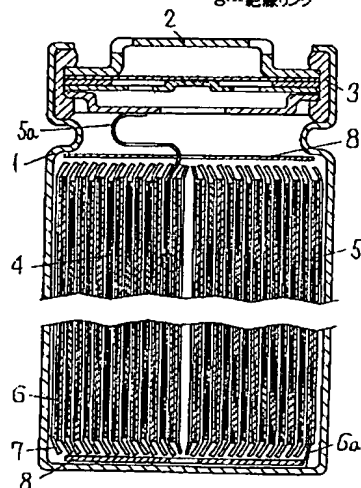
(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57)【要約】

【課題】 安全性が高く、高容量でサイクル特性の優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 非水電解質二次電池用負極材料として、固相Aからなる核粒子の周囲の全面または一部を、固相Bによって被覆した複合粒子で、前記固相Aはスズを構成元素として含み、前記固相Bは固相Aの構成元素であるスズと、周期表の2族元素、遷移元素、12族元素、13族元素、ならびに炭素を除く14族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体または金属間化合物である材料で、電気化学的可逆容量に関与する固相Aの負荷分担率と、複合粒子中の単位重量あたりの固相Aが存在する比率を最適化した材料を用いることにしたものである。

1…電池ケース  
2…封口板  
3…絶縁パッキング  
4…極板群  
5…正極板  
5a…正極リード  
6…負極板  
6a…負極リード  
7…セパレータ  
8…絶縁リング



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水電解質、セパレータ、およびリチウムの吸蔵・放出が可能な正極と負極を備えた非水電解質二次電池において、前記負極は、固相Aからなる核粒子の周囲の全面または一部を、固相Bによって被覆した複合粒子で、前記固相Aがスズを構成元素として含み、前記固相Bはスズと、周期表の2族元素、遷移元素、12族元素、13族元素、ならびに炭素を除く14族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体または金属間化合物である材料を用い、電気化学的可逆容量に關与する固相Aの負荷分担率を $\alpha$  ( $0 < \alpha \leq 1$ )、前記複合粒子中の単位重量あたりの固相Aが存在する比率を $\beta$  ( $0 < \beta < 1$ )とした時、(式1)に示すパラメータ $\alpha$ 、 $\beta$ を満足する材料を用いることを特徴とする非水電解質二次電池。

$$(式1) \quad 0 < q(A) \alpha \beta + q(B) (1 - \alpha) (1 - \beta) < q'(A)$$

ただし、 $q(B) < Q < q'(A) < q(A)$  (ここで、 $q(A)$ は固相Aの可逆容量、 $q'(A)$ は固相Aの任意の膨張率に相当する可逆容量、 $q(B)$ は固相Bの可逆容量、 $Q$ は $Q > 800/\rho$ を満たし、 $\rho$ は密度を示す。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池の負極材料の改良、特に活物質複合粒子中の各相における電気化学的負荷分担率ならびにそれらの存在比率を適正化することにより充放電容量および充放電サイクル寿命などの電気化学特性が改善された、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、モーターを動力源とする自動二輪車、電気自動車、ハイブリット電気自動車等に用いられる非水電解質二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、移動体通信機器、携帯電子機器の主電源として利用されているリチウム二次電池は、起電力が高く、高エネルギー密度である特長を有している。負極材料としてリチウム金属を用いたリチウム二次電池は、エネルギー密度は高いが、充電時に負極にデンドライトが析出し、充放電を繰り返すことによりセパレータを突き破って正極側に達し、内部短絡を起こす恐れがあった。また、析出したデンドライトは比表面積が大きい  
ため反応活性度が高く、その表面で電解液中の溶媒と反応して電子伝導性に欠いた固体電解質的な界面皮膜を形成する。そのため電池の内部抵抗が高くなったり、電子伝導のネットワークから孤立した粒子が存在するようになり、これらが充放電効率を低下させる要因となっている。これらの理由で負極材料としてリチウム金属を用いたリチウム二次電池は、低い信頼性、および短いサイクル寿命に問題があった。

【0003】現在、リチウム金属に替わる負極材料として、リチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材料を使用

し実用化に至っている。通常、炭素材料負極には金属リチウムは析出しないため、デンドライトによる内部短絡の問題はない。しかし、炭素材料の一つである黒鉛の理論容量は372mAh/gであり、Li金属単体の理論容量の10分の1程度と少ない。

【0004】他の負極材料として、リチウムと化合物を形成する単体金属材料および単体非金属材料が知られている。例えば、ケイ素(Si)、スズ(Sn)、亜鉛(Zn)のリチウムを最も含む化合物の組成式は、それぞれ $Li_{22}Si_5$ 、 $Li_{22}Sn_5$ 、 $LiZn$ であり、この範囲では金属リチウムは通常析出しないため、デンドライトによる内部短絡の問題はない。そして、これら化合物と各単体材料との間の電気化学容量は、それぞれ4199mAh/g、993mAh/g、410mAh/gであり、いずれも黒鉛の理論容量よりも大きい。

【0005】またリチウムと化合物を形成する単体金属材料および単体非金属材料の他に化合物負極材料として、特開平7-240201号公報には遷移元素からなる非鉄金属の珪化物が、特開平9-63651号公報には4B族元素及びP、Sbの少なくとも一つを含む金属間化合物からなり、その結晶構造がCaF<sub>2</sub>型、ZnS型、Al<sub>2</sub>Si型のいずれかからなる負極材料などが提案されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のような炭素材料よりも高容量の負極材料には、それぞれ以下に示すような課題がある。

【0007】リチウムと化合物を形成する単体金属材料および単体非金属材料の負極材料は共通して、炭素負極材料にくらべて充放電サイクル特性が悪い。その理由は定かでないが以下のように考えている。

【0008】例えば、スズは結晶学的な単位格子(正方晶、空間群14<sub>1</sub>/amd)に4個のスズ原子を含んでいる。格子定数 $a=0.5820\text{nm}$ 、 $c=0.3175\text{nm}$ から換算して、単位格子体積は $0.1075\text{nm}^3$ であり、スズ原子1個の占める体積は $26.9 \times 10^{-3}\text{nm}^3$ である。スズ-リチウム二元系の相図から判断して、室温におけるリチウムとの電気化学的な化合物形成では、その反応の初期にスズと化合物 $Li_{22}Sn_5$ との2相が共存しているものと考えられる。 $Li_{22}Sn_5$ の結晶学的な単位格子(正方晶、空間群P4/mbm)には10個のスズ原子が含まれている。その格子定数 $a=1.0274\text{nm}$ 、 $c=0.3125\text{nm}$ から換算して、単位格子体積は $0.32986\text{nm}^3$ であり、スズ原子1個あたりの体積(単位格子体積を単位格子中のスズ原子数で除した値)は $33.0 \times 10^{-3}\text{nm}^3$ である。この値からすると、スズから化合物 $Li_{22}Sn_5$ になるにあたって、材料の体積が1.23倍に膨張することになる。更に電気化学的なリチウムとの化合物形成反応が進行すると、最終的に最もリチウムを多く含む化合物 $Li_{22}Sn_5$ を生じる。 $Li_{22}Sn_5$ の結晶学的な単位格子(立方晶、空間群F23)には80個のスズ原子が含まれている。その格子定数 $a=1.978\text{nm}$ から換算して、単位格子体積は7.739

nm<sup>3</sup>であり、スズ原子1個あたりの体積(単位格子体積を単位格子中のスズ原子数で除した値)は $96.7 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ である。この値は単体スズの3.59倍であり、材料は大きく膨張する。

【0009】このように、スズは充放電反応による負極材料の体積変化が大きく、また体積差の大きな2つの相が共存する状態の変化を繰り返すことにより、材料に亀裂を生じ、粒子が微細化するものと考えられる。微細化した材料は、粒子間に空間が生じ、電子伝導ネットワークが分断され、電気化学的な反応に関与できない部分が増加し、充放電容量が低下するものと考えられる。

【0010】すなわち、大きな体積変化と、これによる組織変化が、炭素負極材料にくらべて充放電サイクル寿命特性が悪い理由であると推察している。

【0011】一方、上述のスズのような単体材料と異なり、遷移元素からなる非鉄金属の珪化物や4B族元素及びP、Sbの少なくとも一つを含む金属間化合物からなり、その結晶構造がCaF<sub>2</sub>型、ZnS型、AlLiSi型のいずれかからなる負極材料などは、サイクル寿命特性の改善された負極材料としてそれぞれ特開平7-240201号公報、特開平9-63651号公報に提案されている。

【0012】すなわちリチウムと化合物を形成する単体金属材料および単体非金属材料の負極材料に共通した大きな体積変化と、これによる組織変化が、炭素負極材料にくらべて充放電サイクル特性が悪い理由であると推察している。

【0013】一方、上述の単体材料と異なり、遷移元素からなる非鉄金属の珪化物や4B族元素及びP、Sbの少なくとも一つを含む金属間化合物からなり、その結晶構造がCaF<sub>2</sub>型、ZnS型、AlLiSi型のいずれかからなる負極材料などは、サイクル寿命特性の改善された負極材料としてそれぞれ特開平7-240201号公報、特開平9-63651号公報に提案されている。

【0014】特開平7-240201号公報に示された遷移元素からなる非鉄金属の珪化物負極材料を用いた電池は実施例と比較例に示された1サイクル目、50サイクル目、100サイクル目の電池容量から、リチウム金属負極材料と比較して充放電サイクル特性は改善されているが、天然黒鉛負極材料と比較して電池容量は最大でも12%程度しか増加していない。よって、その明細書には明言されていないが、遷移元素からなる非鉄金属の珪化物負極材料は黒鉛負極材料に比べて大幅な容量増加は実施されていないと思われる。

$$\text{(式2)} \quad \{V(A) - f(\varepsilon)V(B)(1-\beta)\} \alpha \beta + V(B)(1-\alpha)(1-\beta) = (1-\delta)V(A) \alpha \beta$$

ただし、 $V(B) < V(A)$

ここで、 $f(\varepsilon)$ は固相Aの負荷率に相当する膨張率を抑制する因子であり、固相Aを被覆する固相Bの電気化学的反応に関与できる存在比に依存する関数である。なお、 $V(A)$ は固相Aが任意の比率で存在する時、任意の電気化学的負荷分担率に相当する膨張率、 $V(B)$ は固相Bが任意の

\*【0015】また、特開平9-63651号公報に示された材料は、その実施例と比較例にLi-Pb合金負極材料よりも充放電サイクル特性が改善されており、かつ黒鉛負極材料よりも高容量であることが示されている。しかし、10~20サイクルまでの充放電サイクルで放電容量の減少が著しく、最も良好と思われるMg<sub>2</sub>Snにおいても約20サイクル後には初期容量の70%程度に減少している。

【0016】

10 【発明の実施の形態】本発明は、固相Aからなる核粒子の周囲の全面または一部を、固相Bによって被覆した複合粒子で、前記固相Aはスズを構成元素として含み、前記固相Bはスズと、周期表の2族元素、遷移元素、12族元素、13族元素、ならびに炭素を除く14族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体または金属間化合物である材料を用いることで固相Aにより高容量、かつ固相Bが固相Aの充放電で起きる膨張・収縮を抑える役割を担うことで充放電サイクル特性の優れた負極材料を提供し、更に、電気化学的可逆容量に関与する固相Aの負荷分担率を $\alpha$  ( $0 < \alpha \leq 1$ )、前記複合粒子中の単位重量あたりの固相Aが存在する比率を $\beta$  ( $0 < \beta < 1$ )とした時、(式1)に示すパラメータ $\alpha$ 、 $\beta$ を満足する材料を用いることで従来の課題を解決することを目的としている。

【0017】

$$\text{(式1)} \quad Q < q(A) \alpha \beta + q(B)(1-\alpha)(1-\beta) < q'(A)$$

ただし、 $q(B) < 0 < q'(A) < q(A)$

ここで、 $q(A)$ は固相Aの可逆容量、 $q'(A)$ は固相Aの任意の膨張率に相当する可逆容量、 $q(B)$ は固相Bの可逆容量、 $Q$ は高容量化を得るための最低限の所望容量 ( $Q > 800 / \rho$ 、 $\rho$ は密度を示す)をそれぞれ示す。

【0018】本発明の負極材料で固相Aは高容量のスズを構成元素として含むことから主として充放電容量の高容量化に寄与しているものと考えられる。また固相Aからなる核粒子の周囲の全面または一部を被覆している固相Bは充放電サイクル特性の改善に寄与しており、固相Bに含有されるリチウム量は、通常、金属、固溶体、金属間化合物、それぞれ単独の場合より少ない。そして、好ましくは(式1)を満足する任意のパラメータ $\alpha$ 、 $\beta$ においてさらに(式2)を満足する $f(\varepsilon)$ が存在する時、固相Aの膨張抑制に効果的に作用することが可能である。

\* 【0019】

比率で存在する時、任意の電気化学的負荷分担率に相当する膨張率を示し、 $\delta$ は $0 < \delta < 1$ で任意の数である。

【0020】(式2)は高容量を司る固相Aの負荷分担率に相当する膨張を固相Bの存在により抑制することを表したものであり、好ましくは(式1)を満足する任意のパラメータ $\alpha$ 、 $\beta$ において(式2)を同時に満足すること

で充放電サイクルに優れた負極材料を提供できる。

【0021】これらの式から、固相Aの存在比率 $\beta$ が比較的大きい時、負荷分担率 $\alpha$ は比較的小さくなるように粒子設計する必要がある。しかし、たとえば $\alpha$ が(式1)を満足しない大きい値を取ると電気化学的な容量は増大するものの膨張抑制因子 $f(\epsilon)$ を逸脱する膨張作用が働くため、極板膨張設計限界を超え充放電サイクル特性に欠ける。これは、極板膨張を考慮した電池設計に有用な固相Aの任意の膨張率に相当する可逆容量 $q'(A)$ を超越するためである。また、固相Aの存在比率 $\beta$ が比較的小さいとき、膨張抑制因子が効果的に作用し且つ $q'(A)$ の範囲内で有効に働くように負荷分担率 $\alpha$ を比較的大きく設計する必要がある。しかし、たとえば $\alpha$ が(式1)を満足しない小さい値を取ると所望する可逆容量 $Q$ が得られず高容量材料になり得ない。

【0022】一方、 $\alpha$ が1の場合は固相Bが電気化学的に不活性な場合であり、負荷のすべてが固相Aに偏る場合である。このとき、膨張を抑制するためには $\beta$ はできるだけ小さい値が望ましいが所望容量を得るためには $q'(A)/q(A)$ 以下になるように粒子設計を行う必要がある。

【0023】本発明に用いられる正極及び負極は、リチウムイオンを電気化学的かつ可逆的に挿入・放出できる正極活物質や負極材料に導電剤、結着剤等を含む合剤層を集電体の表面に塗着して作製されたものである。

【0024】本発明で用いられる負極材料は、固相Aからなる核粒子の周囲の全面または一部を、固相Bによって被覆した複合粒子で、前記固相Aはスズを構成元素として含み、前記固相Bは固相Aの構成元素であるスズと、周期表の2族元素、遷移元素、12族、13族元素、ならびに炭素を除く14族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体、または金属間化合物である材料(以下、“複合粒子”と呼ぶ)である。

【0025】本発明に用いられる複合粒子の製造方法の一つとしては、複合粒子を構成する各元素の仕込み組成分の溶融物を、乾式噴霧法、湿式噴霧法、ロール急冷法及び回転電極法などで急冷、凝固させ、その凝固物を、仕込み組成から決まる固溶体または金属間化合物の固相線温度より低い温度で熱処理するという方法がある。溶融物の急冷凝固により、核粒子として固相A粒子、そしてその固相A粒子の周囲の全面または一部を被覆する固相Bを析出させ、その後の熱処理により、各固相A、Bの均一性を高めることにより、請求項1記載の複合粒子を得ることができる。また上記冷却方法以外の方法においても十分に冷却可能な方法であれば用いることができる。

【0026】その他の製造方法としては、固相Aの粉末の表面に、固相Bを形成するのに必要な固相Aに含まれる元素以外の元素からなる付着層を形成させ、それを、仕込み組成から決まる固溶体または金属間化合物の固相線温度より低い温度で熱処理するという方法がある。こ

の熱処理により、固相A中の成分元素が付着層に拡散して、被覆層として固相Bが形成される。この付着層の形成方法としては、メッキ法またはメカニカルアロイング法などによって行うことができる。その他、付着層を形成可能な方法であれば用いることができる。

【0027】本発明に用いられる負極用導電剤は、電子伝導性材料であれば何でもよい。例えば、天然黒鉛(鱗片状黒鉛など)、人造黒鉛、膨張黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、銅、ニッケル等の金属粉末類およびおおよびポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを単独又はこれらの混合物として含ませることができる。これらの導電剤のなかで、人造黒鉛、アセチレンブラック、炭素繊維が特に好ましい。導電剤の添加量は、特に限定されないが、負極材料に対して1〜50重量%が好ましく、特に1〜30重量%が好ましい。また本発明の負極材料はそれ自身電子伝導性を有するため、導電材を添加しなくても電池として機能させることは可能である。

【0028】本発明に用いられる負極用結着剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。本発明において好ましい結着剤は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体(ETFE樹脂)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体または前記材料の( $\text{Na}^+$ )イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸共重合体または前記材料の( $\text{Na}^+$ )イオン架橋体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体または前記材料の( $\text{Na}^+$ )イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体または前記材料の( $\text{Na}^+$ )イオン架橋体を挙げる事ができ、これらの材料を単独又は混合物として用いることができる。またこれらの材料の中でより好ましい材料は、スチレンブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデン、エチ

レン-アクリル酸共重合体または前記材料の ( $\text{Na}^+$ ) イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸共重合体または前記材料の ( $\text{Na}^+$ ) イオン架橋体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体または前記材料の ( $\text{Na}^+$ ) イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体または前記材料の ( $\text{Na}^+$ ) イオン架橋体である。

【0029】本発明に用いられる負極用集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、炭素、導電性樹脂などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケルあるいはチタンを処理させたものなどが用いられる。特に、銅あるいは銅合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化して用いることもできる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けることが望ましい。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチングされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$  のものが用いられる。

【0030】本発明に用いられる正極材料には、リチウム含有遷移金属酸化物を用いることができる。例えば、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Na}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Sc}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{B}$  のうち少なくとも一種)、(ここで  $x=0 \sim 1.2$ 、 $y=0 \sim 0.9$ 、 $z=2.0 \sim 2.3$ ) があげられる。ここで、上記の  $x$  値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。ただし、遷移金属カルコゲン化物、バナジウム酸化物およびそのリチウム化合物、ニオブ酸化物およびそのリチウム化合物、有機導電性物質を用いた共役系ポリマー、シェブレル相化合物等の他の正極材料を用いることも可能である。また、複数の異なった正極材料を混合して用いることも可能である。正極活物質粒子の平均粒径は、特に限定はされないが、 $1 \sim 3.0 \mu\text{m}$  であることが好ましい。

【0031】本発明で使用される正極用導電剤は、用いる正極材料の充放電電位において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。例えば、天然黒鉛(鱗片状黒鉛など)、人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウム等の金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物あるいはポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを単独又はこれらの混合物として含ませることができる。これらの導電剤のなかで、人造黒鉛、アセチ

レンブラックが特に好ましい。導電剤の添加量は、特に限定されないが、正極材料に対して  $1 \sim 50$  重量% が好ましく、特に  $1 \sim 30$  重量% が好ましい。カーボンやグラファイトでは、 $2 \sim 15$  重量% が特に好ましい。

【0032】本発明に用いられる正極用結着剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。本発明に於いて好ましい結着剤は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE樹脂)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体または前記材料の ( $\text{Na}^+$ ) イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸共重合体または前記材料の ( $\text{Na}^+$ ) イオン架橋体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体または前記材料の ( $\text{Na}^+$ ) イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体または前記材料の ( $\text{Na}^+$ ) イオン架橋体を挙げる事ができ、これらの材料を単独又は混合物として用いることができる。またこれらの材料の中でより好ましい材料はポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)である。

【0033】本発明に用いられる正極用集電体としては、用いる正極材料の充放電電位において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、材料としてステンレス鋼、アルミニウム、チタン、炭素、導電性樹脂などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボンあるいはチタンを処理させたものが用いられる。特に、アルミニウムあるいはアルミニウム合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化して用いることもできる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けることが望ましい。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群、不織布体の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$  のものが用いられる。

【0034】電極合剤には、導電剤や結着剤の他、フィラー、分散剤、イオン伝導体、圧力増強剤及びその他の

各種添加剤を用いることができる。フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、電極合剤に対して0～30重量%が好ましい。

【0035】本発明における負極板と正極板の構成は、少なくとも正極合剤面の対向面に負極合剤面が存在していることが好ましい。

【0036】本発明に用いられる非水電解質は、溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩とから構成されている。非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、ビニレンカーボネート(VC)などの環状カーボネート類、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジプロピルカーボネート

(DPC)などの鎖状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステル類、γ-ブチロラクトン等のγ-ラクトン類、1,2-ジメトキシエタン(DME)、1,2-ジエトキシエタン(DEE)、エトキシメトキシエタン(EME)等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリウム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンサルトン、アニソール、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、などの非プロトン性有機溶媒を挙げることができ、これらの一種または二種以上を混合して使用する。なかでも環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合系または環状カーボネートと鎖状カーボネート及び脂肪族カルボン酸エステルとの混合系が好ましい。

【0037】これらの溶媒に溶解するリチウム塩としては、例えば $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{C}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、イミド類等を挙げることができ、これらを使用する電解液等に単独又は二種以上を組み合わせ使用することができるが、特に $\text{LiPF}_6$ を含ませること

がより好ましい。

【0038】本発明における特に好ましい非水電解質は、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを少なくとも含み、支持塩として $\text{LiPF}_6$ を含む電解液である。これら電解質を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極材料や負極材料の量や電池のサイズによって必要量を用いることができる。支持電解質の非水溶媒に対する溶解量は、特に限定されないが、0.2～2mol/lが好ましい。特に、0.5～1.5mol/lとすることがより好ましい。

【0039】また、電解液の他に次の様な固体電解質も用いることができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。無機固体電解質には、 $\text{Li}$ の窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4-(1-x)\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、硫化リン化合物などが有効である。有機固体電解質では、例えば、ポリエチレンオキサライド、ポリプロピレンオキサライド、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンなどやこれらの誘導体、混合物、複合体などのポリマー材料が有効である。

【0040】さらに、放電や充放電特性を改良する目的で、他の化合物を電解質に添加することも有効である。例えば、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、n-グライム、ピリジン、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、クラウンエーテル類、第四級アンモニウム塩、エチレングリコールジアルキルエーテル等を挙げることができる。

【0041】本発明に用いられるセパレータとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の微多孔性薄膜が用いられる。また、一定温度以上で孔を閉塞し、抵抗をあげる機能を持つことが好ましい。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレン、ポリエチレンなどの単独又は組み合わせたオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維などからつくられたシートや不織布または織布が用いられる。セパレータの孔径は、電極シートより脱離した正負極材料、結着剤、導電剤が透過しない範囲であることが望ましく、例えば、0.01～1μmであるものが望ましい。セパレータの厚みは、一般的には、10～300μmが用いられる。また、空孔率は、電子やイオンの透過性と素材や膜圧に応じて決定されるが、一般的には30～80%であることが望ましい。

【0042】また、ポリマー材料に、溶媒とその溶媒に溶解するリチウム塩とから構成される有機電解液を吸収保持させたものを正極合剤、負極合剤に含ませ、さらに



有機電解液を吸収保持するポリマーからなる多孔性のセパレータを正極、負極と一体化した電池を構成することも可能である。このポリマー材料としては、有機電解液を吸収保持できるものであればよいが、特にフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体が好ましい。電池の形状はコイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、扁平型、角型、電気自動車等に用いる大型のものなどいずれにも適用できる。

【0043】また、本発明の非水電解質二次電池は、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等に用いることができるが、特にこれらに限定されるわけではない。

#### 【0044】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0045】負極材料の製造方法

(表1) に本実施例で用いた負極材料 (材料A～材料

\* S) の固相Aと固相Bの成分 (単体元素、金属間化合物、固溶体)、仕込み時の元素比率、熔融温度、および固相線温度を示す。本実施例で以下に具体的な製造方法を示す。

【0046】負極材料を構成する各元素の粉体またはブロックを、(表1) に示す仕込み比率で溶解槽に投入し、(表1) に示す熔融温度で溶解し、その熔融物をロール急冷法で急冷、凝固させ、凝固物を得た。続いて、その凝固物を(表1) に示す仕込み組成から決まる固溶体または金属間化合物の固相線温度より10℃～50℃程度低い温度で不活性雰囲気下で20時間熱処理を行った。この熱処理品をボールミルで粉碎し、篩で分級することにより45μm以下の粒子にした材料A～材料Sを得た。これらの材料は電子顕微鏡観察結果から固相A粒子の周囲の全面または一部が固相Bによって被覆されていることが確認できた。

#### 【0047】

【表1】

負極材料	固相A	固相B	熔融温度/℃	固相線温度/℃	仕込み比率/原子%
材料A	Sn	Mg <sub>2</sub> Sn	770	204	Sn : Mg = 50 : 50
材料B	Sn	FeSn <sub>2</sub>	1540	513	Sn : Fe = 70 : 30
材料C	Sn	MoSn <sub>2</sub>	1200	800	Sn : Mo = 70 : 30
材料D	Sn	Zn, Sn 固溶体	420	199	Sn : Zn = 90 : 10
材料E	Sn	Cd, Sn 固溶体	232	133	Sn : Cd = 95 : 5
材料F	Sn	In, Sn 固溶体	235	224	Sn : In = 98 : 2
材料G	Sn	Sn, Pb 固溶体	232	183	Sn : Pb = 80 : 20

#### 【0048】円筒型電池の製造方法

図1に本発明における円筒型電池の縦断面図を示す。正極板5及び負極板6がセパレーター7を介して複数回渦巻状に巻回されて電池ケース1内に収納されている。そして、上記正極板5からは正極リード5aが引き出されて封口板2に接続され、負極板6からは負極リード6aが引き出されて電池ケース1の底部に接続されている。電池ケースやリード板は、耐有機電解液性の電子伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金属あるいはそれらの合金が用いられる。特に、電池ケースはステンレス鋼板、Al-Mn合金板を加工したもの、正極リードはアルミニウム、負極リードはニッケルが最も好ましい。また、電池ケースには、軽量化を図るため各種エンジニアリングプラスチック及びこれと金属の併用したものを用いることも可能である。8は絶縁リングで極板群4の上下部にそれぞれ設けられている。そして、電解液を注入し、封口板を用いて電池缶を形成する。このとき、安全弁を封口板として用いることができる。安全弁の他、従来から知られている

種々の安全素子を備えつけても良い。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子などが用いられる。また、安全弁のほかに電池ケースの内圧上昇の対策として、電池ケースに切込を入れる方法、ガasket亀裂方法あるいは封口板亀裂方法あるいはリード板との切断方法を利用することができる。また、充電器に過充電や過放電対策を組み込んだ保護回路を具備させるか、あるいは、独立に接続させてもよい。また、過充電対策として、電池内圧の上昇により電流を遮断する方式を具備することができる。このとき、内圧を上げる化合物を合剤の中あるいは電解質の中に含ませることができる。内圧を上げる化合物としてはLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、LiHCO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaHCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>などの炭酸塩などがあげられる。キャップ、電池ケース、シート、リード板の溶接法は、公知の方法

(例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接)を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルトなどの従来から知られている化合物や混合物を用いることができる。

【0049】負極板6は、得られた前記負極材料75重

量%に対し、導電剤である炭素粉末20重量%と結着剤のポリフッ化ビニリデン樹脂5重量%を混合し、これらを脱水N-メチルピロリジノンに分散させてスラリーを作製し、銅箔からなる負極集電体上に塗布し、乾燥後、圧延して作製した。

【0050】一方、正極板5は、コバルト酸リチウム粉末85重量%に対し、導電剤の炭素粉末10重量%と結着剤のポリフッ化ビニリデン樹脂5重量%を混合し、これらを脱水N-メチルピロリジノンに分散させてスラリーを作製し、アルミ箔からなる正極集電体上に塗布し、乾燥後、圧延して作製した。

【0051】また、有機電解液には、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの体積比1:1の混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1.5モル/リットル溶解したも \*

\*のを使用した。

【0052】以上のようにして、(表2)に示す材料A~Sを負極に用いた電池A~Sを作製した。尚、作製した円筒型電池は直径18mm、高さ650mmである。これらの電池を100mAの定電流で、まず4.1Vになるまで充電した後、100mAの定電流で2.0Vになるまで放電する充放電サイクルを繰り返した。また充放電は20℃の恒温槽の中で行った。尚、充放電は100サイクルまで繰り返し行い、初期の放電容量に対する100サイクル目の放電容量の比を容量維持率として(表2)に示す。

【0053】

【表2】

電池	負極材料	固相A	固相B	初期放電容量 (mAh)	100サイクル目 放電容量(mAh)	容量維持率 (%)
電池A	材料A	Sn	Mg <sub>2</sub> Sn	1956	1760	90
電池B	材料B	Sn	FeSn <sub>2</sub>	1940	1727	89
電池C	材料C	Sn	MoSn <sub>2</sub>	1974	1796	91
電池D	材料D	Sn	ZnSn <sub>2</sub>	1969	1772	90
電池E	材料E	Sn	Cd, Sn 固溶体	1989	1750	88
電池F	材料F	Sn	In, Sn 固溶体	1981	1783	90
電池G	材料G	Sn	SnPb	1939	1764	91
電池L	黒鉛	—	—	1510	1389	92

【0054】以上のように、本実施例で示す負極材料は黒鉛材料よりも高容量で且つ100サイクル後の容量維持率も88%以上得られ、黒鉛材料に対し遜色のない特性が得られた。

【0055】これは、本実施例で示す材料が図2に示す(式1)のパラメータ $\alpha$ 、 $\beta$ を満足する領域(図中の関数A, Bで挟まれ領域)で構成されていることによると考えられる。

【0056】なお、図2の関数A, Bで囲まれる領域以外の構成条件で作製された負極材料は、電気化学反応を起こさせるとき、極板膨張は電池設計上問題のない範囲であつても可逆容量が十分でなく高容量化が困難になる、もしくは逆に可逆容量の点で従来の黒鉛材料を超える電池設計が行えても極板の膨張が大きくなるため、サイクル特性にダメージを与える結果となった。たとえば、図2の関数Bよりもパラメータ $\alpha$ 、 $\beta$ の取りうる値が大きい場合、(表2)で示す結果よりも10~20%の高容量化が電池設計上行え得るが、100サイクル後の容量維持率は70%程度になり、実用化に適さないことが確認された。また、図2の関数Aよりもパラメータ $\alpha$ 、 $\beta$ の取りうる値が小さい場合、(表2)で示す結果よりも10~20%容量が少なくなった。ただし、100サイクル後の容量維持率は92%以上得られた。

【0057】なお本実施例で用いた負極材料を構成する

元素は、固相AがSiの場合、2族元素としてMg、遷移元素としてCoおよびNi、12族元素としてZn、13族元素としてAl、14族元素としてSnを用いたが、これら以外の各族の元素を用いても同様な効果が得られた。また固相AがZnの場合、2族元素としてMg、遷移元素としてCuおよびV、12族元素としてCd、13族元素としてAl、14族元素としてGeを用いたが、これら以外の各族の元素を用いても同様な効果が得られた。

【0058】また負極材料構成元素の仕込み比率については、特に限定されたものではなく、相が2相になり、1相(固相A)が主にSnを主体とした相で、もう一つ別の相(固相B)がその周りを一部または全部を被覆するような状態になればよく、仕込み組成を特に限定するものではない。さらに、相Aは、Snのみからだけではなく、各元素以外の元素、例えば、O, C, N, S, Ca, Mg, Al, Fe, W, V, Ti, Cu, Cr, Co, P等の元素が微量存在している場合も含まれる。相Bは(表1)に示した固溶体、金属間化合物のみからなるだけではなく、それぞれの各固溶体、金属間化合物を構成している元素やそれ以外の元素、例えば、O, C, N, S, Ca, Mg, Al, Fe, W, V, Ti, Cu, Cr, Co, P等の元素が微量存在している場合も含まれる。

## 【0059】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、従来の炭素材料を負極材料としたものよりも高容量で、かつサイクル特性、高率充放電特性に優れた非水電解質二次電池が得られる。

## 【図面の簡単な説明】

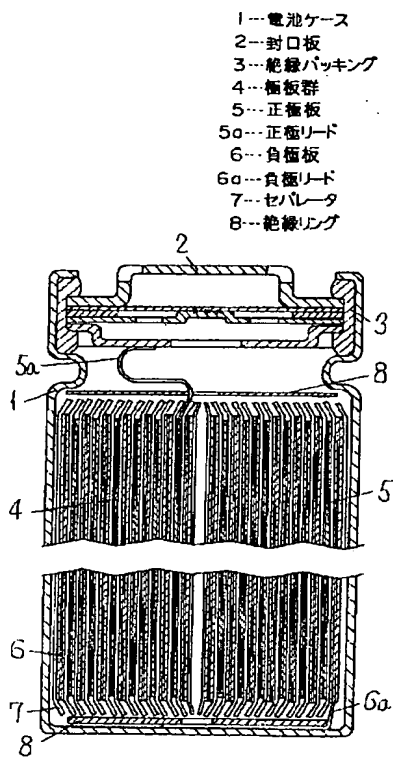
【図1】本発明による負極材料を用いた負極を備えた非水電解質二次電池の一実施例である円筒型セルの縦断面図

【図2】本実施例で示したパラメータ  $\alpha$ 、 $\beta$  の関係を示した図

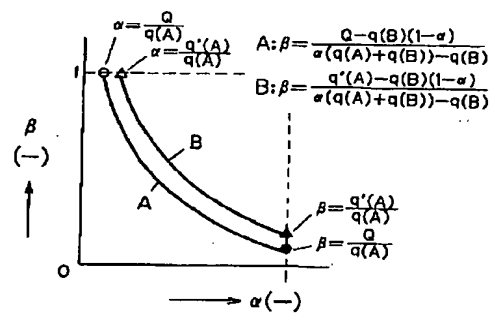
## 【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 絶縁パッキング
- 4 極板群
- 5 正極板
- 5a 正極リード
- 6 負極板
- 6a 負極リード
- 7 セパレータ
- 8 絶縁リング

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H003 AA02 AA04 BB01 BB02 BC01  
BC05 BD03 BD04 BD05  
5H014 AA02 CC01 CC07 EE05 HH01  
HH04 HH08  
5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL11 AM03  
AM04 AM05 AM07 BJ02 BJ14  
DJ12 DJ16 HJ01 HJ02 HJ08  
HJ19